

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類7 C10M 101/02, 137/04, 129/10 // C10N 30:06, 30:10, 30:02, 40:08, 40:30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/60031  (43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01675 (22) 国際出願日 2000年3月17日(17.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/96675 1999年4月2日(02.04.99) JP (71) 出願人 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 開米 貴(KAIMAI, Takashi) 高橋 仁(TAKAHASHI, Hitoshi) 〒335-0026 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP) (74) 代理人 藤野清也, 外(FUJINO, Seiya et al.) 〒160-0004 東京都新宿区四谷1丁目2番1号 三浜ビル8階 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, 欧州特許 (DE, ES, FR, GB, IT) 添付公開書類 国際調査報告書</p> <div data-bbox="1084 783 1360 1031" style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> <p>FPO5-0046- 00WO-NM</p> <p>05.6.14</p> <p>SEARCH REPORT</p> </div>	
<p>(54)Title: LUBRICANT FOR VAPOR COMPRESSION REFRIGERATOR USING HYDROCARBON COOLANT</p> <p>(54)発明の名称 炭化水素冷媒を使用する圧縮式冷凍機用潤滑剤</p> <p>(57) Abstract A lubricant for a vapor compression refrigerator using a lower hydrocarbon coolant which comprises, as a main component, a mineral oil having a kinetic viscosity at 40 °C of 3 to 150 mm<sup>2</sup>/s, a pour point of -25 °C or lower, a viscosity index of 50 or more, a % C<sub>p</sub> and a % C<sub>A</sub> as determined by the n-d-M ring analysis of 50 or more and 12 or less respectively, a nitrogen content of 20 ppm or less, a sulfur content of 0.02 to 0.3 %, and an iodine value of 10g I<sub>2</sub>/100g or less; a hydraulic fluid composition for a vapor compression refrigerator comprising the lubricant and a lower hydrocarbon coolant; and a refrigeration unit employing the hydraulic fluid composition. The lubricant has excellent compatibility with a hydrocarbon coolant and is excellent in stability and lubricity, and hence is markedly useful as a lubricant for a refrigerator using a lower hydrocarbon coolant which is in no danger of ozone layer destruction or global warming.</p>		

(57)要約

本発明は、40℃における動粘度が3～150mm<sup>2</sup>/s、流動点が-25℃以下、粘度指数が50以上、n-d-M環分析による% C<sub>p</sub>が50以上及び% C<sub>A</sub>が12以下、窒素分が20ppm以下、硫黄分が0.02～0.3%及びヨウ素価が10g I<sub>2</sub>/100g以下である鉱物油を主成分とする、低級炭化水素冷媒を使用する圧縮式冷凍機用の潤滑剤、該潤滑剤と低級炭化水素冷媒とからなる冷凍機用の作動流体組成物、及び該作動流体組成物が充填されている冷凍装置である。本発明の潤滑剤は、炭化水素冷媒との相溶性に優れ、安定性、潤滑性に優れていることから、オゾン層破壊、地球温暖化のおそれがない炭化水素冷媒を用いる冷凍機の潤滑剤として非常に有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 1

## 明細書

## 炭化水素冷媒を使用する圧縮式冷凍機用潤滑剤

技術分野

本発明は、オゾン層を破壊するおそれがなく、かつ、地球温暖化能もハロゲン含有炭化水素冷媒よりも遥かに低い低級炭化水素からなる炭化水素冷媒を使用する圧縮式冷凍機用の潤滑剤に関する。また、本発明は、前記炭化水素冷媒と前記潤滑剤とよりなる作動流体組成物、及び該作動流体組成物が充填された冷凍装置に関する。

発明の背景

圧縮式冷凍機は、圧縮機、凝縮器、膨張機構（例えば、膨張弁）、蒸発器等からなり、揮発性の高い冷媒が蒸発する際に周囲から蒸発熱を奪う性質を利用して冷却を行い、冷蔵庫、冷凍庫、空調、ショウケース、清涼飲料やアイスクリームなどの自動販売機等に用いられている。なお、空調や自動販売機などでは凝縮の際に生じる熱を利用して暖房を行ったり、飲料や食品を加熱保持することにも利用されている。

従来、前記冷媒としてはトリクロロフルオロメタン（R 1 1）、ジクロロジフルオロメタン（R 1 2）、クロロジフルオロメタン（R 2 2）などの塩素を含有するフッ化炭化水素（CFC又はHCFC）が用いられてきた。しかし、これらのCFC及びHCFCはオゾン層を破壊する環境問題を引き起こすことから、国際的にその生産及び使用が規制され、現在では、塩素を含有しない、例えば、ジフルオロメタン（R 3 2）、テトラフルオロエタン（R 1 3 4又はR 1 3 4 a）、ジフルオロエタン（R 1 5 2又はR 1 5 2 a）などの非塩素系フッ化炭化水素（HFC）に変換されてきている。しかし、これらのHFCは、オゾン層を破壊しないものの、地球温暖化能が高いために地球環境保護の長期的な観点から問題を抱えていると懸念されている。

そこで、炭素数1～5程度の低分子量の低級炭化水素やアンモニア等はオゾン層を破壊することなく、地球温暖化能も前記の塩素系あるいは非塩素系フッ化炭化水

素に比べて非常に低いことから、環境にやさしい冷媒として注目されてきている。これらの化合物は、冷媒として従来主流ではなかったものの古くから使用されていた実績もある。また、前記の炭化水素よりなる冷媒の潤滑剤としては、例えば、特開平10-130685号公報によると、ナフテン系又はパラフィン系の鉱物油、アルキルベンゼン油、エーテル油、エステル油、フッ素油などの合成油が提示されている。これらの潤滑剤の中でも、合成油は一般的に高価であるために、安価で入手しやすい鉱物油が実用的な観点から期待されている。

しかしながら、低分子量の炭化水素冷媒（低級炭化水素冷媒）と鉱物油系潤滑剤との組み合わせにおいても、種々の問題がある。特に炭化水素冷媒を使用する冷凍機用潤滑剤には後述の理由からそれ自身優れた潤滑特性を有することが望まれている。

冷媒としての低分子量の炭化水素と潤滑剤としての鉱物油は相溶性はあるが、比重差が大きいために自然拡散のみでは両者が混ざりにくい場合がある。冷凍機において、このような混ざりにくい状態に置かれることがしばしば起こる。例えば、圧縮機に冷媒を充填する場合、先に装入していた密度の大きい潤滑剤の上に密度の小さい冷媒が積み重なる形になる。また、圧縮機の停止中に冷媒が液体の状態で圧縮機内に戻ってくるいわゆる寝込みの時にもこのような状態は発生する。かかる状態の時に圧縮機を起動すると、遠心力によって潤滑剤が回転の外側に集まり、潤滑を必要とする内部の軸受などの摺動部に潤滑剤が充分ゆきわたらない状態となり、摺動部に磨耗が発生したり、焼付きやすくなるという問題を有している。このため、低分子量の炭化水素冷媒を用いる冷凍機用潤滑剤には、優れた潤滑特性を有するものが望まれている。また、炭化水素冷媒は、分子内の塩素による極圧効果が期待できる塩素系フッ化炭化水素冷媒と異なり、それ自身分子量が小さいので潤滑的な性能は全く期待できない。これも炭化水素冷媒を用いる冷凍機用の潤滑剤に優れた潤滑特性を要求することを助長している。

また、冷凍機用潤滑剤は、一般的に密閉系で使用されるとはいえ、常に高温と低温を繰り返す冷凍サイクルに曝されるので、劣化しにくい、安定性が良いものが求められている。

### 発明の開示

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、低分子量の炭化水素冷媒を使用する冷凍機用の潤滑剤において、該冷媒との相溶性に優れ、かつ潤滑性、安定性にも優れた潤滑剤を提供することにある。

本発明者は、炭化水素冷媒と相性のよい鉱物油系潤滑剤を鋭意探索、検討して、特定の物理性状及び成分組成を有する鉱物油を主成分とする潤滑剤は、炭化水素冷媒との相溶性に優れ、炭化水素冷媒の存在下において安定性、潤滑性に優れていることを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、40℃における動粘度が $5 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$  (cSt)、流動点が $-25^\circ\text{C}$ 以下、粘度指数が50以上及び $n-d-M$ 環分析による $\%C_p$ が50以上及び $\%C_A$ が12以下、窒素分が20ppm以下、硫黄分が0.02～0.3%及びヨウ素価が $10 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ 以下である鉱物油を主成分とする炭化水素冷媒を使用する圧縮式冷凍機用の潤滑剤である。

また、本発明は、炭素数1～5の炭化水素化合物からなる少なくとも1種の炭化水素冷媒と、前記潤滑剤とからなる圧縮式冷凍機に用いる作動流体組成物であり、さらに、該作動流体組成物を充填した冷凍装置である。

また、前記潤滑剤としては、さらにリン酸エステルからなる極圧剤及び／又はフェノール系又はアミン系酸化防止剤をさらに含有するものが好ましい。

このような鉱物油を主成分とする潤滑剤は、炭化水素冷媒との相溶性に優れ、圧縮機摺動部材に対して高い耐磨耗性を有し、さらに優れた安定性を示す。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明に使用する鉱物油は、40℃における動粘度が $3 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。該動粘度が低いと圧縮機においてシール性及び潤滑性が低くなり、また高くなると流動点が高くなりすぎたり、エネルギー効率も低下する。好ましくは $5 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

また、鉱物油は $-25^\circ\text{C}$ 以下の流動点を有する。流動点が高いと、圧縮機から冷媒とともに吐出された潤滑剤が膨張機構又は蒸発器などで流動性が低下し、冷凍設備の低温部位に滞留して伝熱効率の低下を招いたり、圧縮機内の潤滑剤不足による

軸受の磨耗、焼付きなどを引き起こす恐れがある。

また、鉱物油は、50以上の粘度指数を有する。冷凍サイクルにおいて、潤滑剤は圧縮機吐出で高温になり、膨張機構の出口で低温に曝されて比較的広い温度範囲で使用される。したがって、温度による粘度変化が少ない粘度指数の高い潤滑剤、すなわち粘度指数の高い鉱物油が望まれる。一般に長鎖の鎖状炭化水素が多く含まれる潤滑剤は粘度指数が高く、潤滑性能も高くなる。鉱物油の粘度指数は、80以上がより好ましい。

さらに、鉱物油は、 $n-d-M$ 環分析による $\%C_p$ が50以上及び $\%C_A$ が12以下である。潤滑剤は、鎖状炭化水素が多く含まれるほど、換言すれば、 $\%C_p$ の値が大きい鉱物油を用いるほど潤滑性が高くなるので、潤滑性の乏しい低分子量の炭化水素冷媒によって希釈されても十分な潤滑性を保持することができ、軸受の磨耗や焼付きなどは起こりにくくなる。 $\%C_p$ は80以上がより好ましい。また、 $\%C_A$ の値は粘度指数に大きく影響し、これが大きくなると粘度指数が低くなるので好ましくない。 $\%C_A$ は10以下がより好ましい。なお、 $\%C_p$ 及び $\%C_A$ は、ASTM D3238に規定される $n-d-M$ 環分析によって求めることができる。

また、鉱物油に含まれる窒素分や硫黄分は潤滑油の特性に影響を及ぼす。窒素分は20重量ppmを超えると色相安定性が悪くなるので、20重量ppm以下とする。また、硫黄分は0.02～0.3重量%、好ましくは0.02～0.1%とする。硫黄分が多いと、腐食性が増し、少ないと潤滑性が低下するので、上記の範囲で硫黄分を含有させることが重要である。

さらに、本発明の冷凍機用潤滑剤に使用する鉱物油のヨウ素価は、劣化に対する安定性を確保するために $10\text{ g I}_2/100\text{ g}$ 以下とする。ヨウ素価が $10\text{ g I}_2/100\text{ g}$ を超えると安定性が悪くなる。

本発明に使用する炭化水素冷媒は、炭素数1～5の低分子量の炭化水素化合物である。具体的には、メタン、エタン、プロパン、 $n$ -ブタン、 $i$ -ブタン、 $n$ -ペンタン、 $i$ -ペンタン、ネオペンタンなどのアルカン化合物、及びシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタンなどのシクロパラフィン化合物が挙げられる。さらに、一部の炭素結合が二重結合である前記化合物の誘導体（前記化合物に対応するオレフィン）も用いることができる。また、炭化水素冷媒として、これらの化合物

は単独で用いることも、2種以上を適宜組み合わせることもできる。

低分子量の炭化水素冷媒を使用する圧縮冷凍機に上記の物性を有する鉱物油を組み合わせることで、本発明の効果は発揮される。すなわち、前記鉱物油は、炭化水素冷媒の存在下において上記の良好な潤滑性及び安定性を示すことはもとより、前記鉱物油は炭化水素化合物冷媒と分子構造がエステル油やエーテル油よりもはるかに類似していることで良好な相溶性を示す。また、前記鉱物油はエステル油やエーテル油に比べて安価であるので実用的な面でも非常に有用である。

本発明の潤滑剤は、必要に応じて他の成分を含有してもよい。例えば、本発明で使用する上述の鉱物油以外の鉱物油（例えば、ナフテン系鉱物油）、アルキルベンゼン油、エーテル油、エステル油、フッ素油などの合成油等周知の冷凍機用潤滑剤基油や、周知の添加剤を適宜配合してもよい。該添加剤としては、2，6-ジターシャリーブチルフェノール、2，6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール、4，4'-メチレンビス-(2，6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール)、p，p'-ジ-オクチル-ジ-フェニルアミンなどのフェノール系又はアミン系の酸化防止剤、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテルなどの安定剤、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどの極圧剤、グリセリンモノオレート、グリセリンモノオレイルエーテル、グリセリンモノラウリルエーテルなどの油性剤、ベンゾトリアゾールなどの金属不活性化剤、ポリジメチルシロキサン、ポリメタクリアクリレートなどの消泡剤又は制泡剤などが挙げられる。その他、周知の清浄分散剤、粘度指数向上剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤などの添加剤も必要に応じて配合することができる。これらの添加剤は、通常本発明の潤滑剤に10重量ppm～10重量%程度含有されるように配合される。特に、フェノール系又はアミン系の酸化防止剤は、0.01～0.5重量%程度添加することにより、潤滑剤の安定性、耐久性を大幅に改善する。また、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどのリン酸エステルは極圧剤として有用であり、少量の添加（例えば、0.05～1.0重量%）で焼付荷重、耐摩耗などの潤滑特性を効果的に向上する。

#### 実施例

以下に、実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの具

体的な例示に制限されるものではない。

### 評価のために使用した油

本発明の冷凍機用潤滑剤を評価するために、表 1 及び表 2 にそれぞれ示す物性及び組成を有する鉱物油 1～8 及びハード型アルキルベンゼン (HAB) 1～2 を準備し、後述の評価試験に用いた。なお、この中で、鉱物油 1～3 及び 6 が、本発明の潤滑剤の基油に相当する。

表 1

	鉱物油							
	1	2	3	4	5	6	7	8
色 (ASTM)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L1.0	L0.5	L0.5	L0.5
動粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	21.95	14.83	9.89	13.69	27.15	27.1	26.5	25.5
粘度指数	102	96	84	33	101	101	103	102
%C <sub>P</sub>	63	61	59	43	66	66	68	67
%C <sub>A</sub>	9	10	10	14	5.1	5.1	4.8	4.7
流動点 (°C)	-27.5	-27.5	-27.5	-45.0	-27.5	-27.5	-30	-30
窒素分 (wtppm)	11	8	7	<1	28	3	10	5
硫黄分 (wt%)	0.15	0.12	0.08	0.04	0.2	0.2	0.33	0.2
全酸価 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ヨウ素価 (gI <sub>2</sub> /100g)	7.6	4.8	2.2	4.5	7.5	7.5	6.8	11.2

「<XX」は、XX未満を示す。



表 2

	H A B	
	1	2
色 (ASTM)	L0.5	L0.5
動粘度 (mm <sup>2</sup> /s)	14.97	9.99
粘度指数	-14	5
% C <sub>P</sub>	—	—
% C <sub>A</sub>	—	—
流動点 (°C)	<-50.0	<-50.0
窒素分 (wtppm)	<1	<1
硫黄分 (wt%)	<0.01	<0.01
全酸価 (mgKOH/g)	0.01	0.01
ヨウ素価 (gI <sub>2</sub> /100g)	—	—

「< X X」は、X X未満を示す。

### 性能評価試験

潤滑剤として鉱物油 1～4 及び H A B 1～2 の基油と、冷媒として i-ブタン (R 6 0 0 a) を使用して、実用性能、潤滑性 (Falex 焼付荷重) 及び冷媒との相溶性などの性能評価試験を行った。

潤滑剤の実用性能の性能評価試験は、冷蔵庫用の圧縮機を用いた冷凍サイクルによる耐久試験によって実施した。すなわち、前記基油でなる潤滑剤を 2 0 0 g 及び R 6 0 0 a 冷媒を 1 5 g 圧縮機に装入し、圧縮機吐出圧を 1 2 kg f / cm<sup>2</sup>、圧縮機表面温度を 8 0 °C に保ち 1 0 0 0 時間の運転を実施した。該耐久試験終了後、圧縮機を開放し、試験後の潤滑剤、いわゆる使用油を採取して色及び全酸価を測定し、さらに圧縮機を分解してピストン、シリンダ、コンロッド及び軸受の磨耗量を測定した。

さらに、潤滑性として Falex 焼付荷重及び冷媒との相溶性 (二層分離温度) についても評価した。これらの測定結果を表 3 に示す。

表 3

		鉱物油				H A B	
		1	2	3	4	1	2
使用油 の性状	色 (ASTM)	L1.5	L1.5	L1.5	L2.0	L1.5	L1.5
	全酸価 mgKOH/g	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.03

圧縮機 部材の 磨耗量 ( $\mu\text{m}$ )	ピストン(鉄)	<1.0	<1.0	<1.0	2.1	2.5	2.9
	シリンダ(鉄)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	1.3
	コンロッド (アルミ合金)	<1.0	<1.0	<1.0	4.2	4.9	5.6
	軸受(鉄)	<1.0	<1.0	<1.0	1.2	1.7	2.6
Falex 焼付荷重 (Lbf)		440	430	400	300	280	250
二層分離温度 $^{\circ}\text{C}$ (冷媒 R600a)		<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40

「<XX」は、XX未満を示す。

表3によると、本発明の潤滑剤（鉱物油1～3）は、色が全てL1.0と低く、全酸価は全て0.01mgKOH/gと新油の時の値と変わりがなく、さらに圧縮機の部材（ピストン、シリンダ、コンロッド及び軸受）の磨耗量が全て1.0 $\mu\text{m}$ 以下であった。これに対して比較例に相当する鉱物油4及びHAB1～2は、これらの値の殆どが実施例の値より大きく、潤滑剤の劣化及び圧縮機部材の磨耗が認められる。

#### 安定性試験（ボンベテスト）

また、鉱物油1～8について安定性試験（ボンベテスト）を次のようにして行った。鉱物油1～8のそれぞれについて、300mlのボンベに鉱物油100gとイソブタン（R600a冷媒）20gを入れ、さらに触媒として鉄（Fe）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）の針金（1.6mm $\phi$ ×20cm）を入れて密封し、175 $^{\circ}\text{C}$ で30日間保持した。放置冷却後、ボンベから鉱物油1～8及び触媒を取り出し、劣化後の鉱物油の色、スラッジ析出の度合い、及び各触媒表面の変化を目視で観察した。触媒の変色量は「大」、「中」、「小」及び「なし」の4段階で評価し、スラッジ析出の度合いは「多」、「中」、「少」及び「なし」の4段階で評価した。その結果を表4に示す。

表4

	鉱物油							
	1	2	3	4	5	6	7	8
色(ASTM)	L1.5	L1.5	L1.5	L2.0	L4.5	L1.5	L3.0	L3.0

触媒の 変色	Fe	なし	なし	なし	小	中	なし	小	小
	Cu	なし	なし	なし	小	中	なし	中	小
	Al	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
スラッジ析出		なし	なし	なし	なし	多	なし	なし	少

表4によると、本発明の潤滑剤（鉱物油1～3及び6）は、全ての項目について満足できる安定性を示したが、粘度指数、 $\%C_p$ 、窒素分、硫黄分 $\%$ 及びヨウ素価に関する規定値の何れか1つ又は複数を満足していない潤滑剤（鉱物油4～5及び7～8）は、色もL2.0以上と悪く、触媒の変色、スラッジの析出も認められた。

#### 添加剤添加効果の評価

さらに、添加剤の添加効果を評価するために、鉱物油1に極圧剤としてトリクレジルホスフェート（TCP）及び酸化防止剤として2，6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール（DBPC）を表5に示す割合で添加して試験油1～3を調製し、前記と同様の安定性試験（ボンベテスト）を行い、さらにFalex焼付荷重を測定した。その結果を表5に示す。

表5

			試験油		
			1	2	3
添加剤と添加量 (wt%)	酸化防止剤（DBPC）		0.5	—	0.5
	極圧剤（TCP）		—	0.1	0.1
ボンベ テスト	色（ASTM）		L1.5	L1.5	L1.5
	触媒の変色	Fe	なし	なし	なし
		Cu	なし	なし	なし
		Al	なし	なし	なし
	スラッジ析出		なし	なし	なし

鉱物油1を基油として使用

なお、上記基油、使用油及び圧縮機部材に関する各種測定試験方法は次の方法に従って実施した。色はJIS K 2580のASTM色試験方法に、動粘度及び粘度指数はJIS K 2283に、 $\%C_p$ 及び $\%C_A$ はASTM D3238に規定されるn-d-M環分析に、流動点はJIS K 2269に、全酸価はJIS K 2

501に、窒素分はJIS K 2609に、硫黄分はJIS K 2541に、Falex 焼付荷重はASTM D 3233に、及び冷媒との相溶性（二層分離温度）はJIS K 2211（附属書3、ただし、R12をR600aと読み替えた。）にそれぞれ準拠して求めた。

本発明の冷凍機用潤滑剤は、特定の物性及び成分組成を有する鉱物油を主成分とする潤滑剤であるので、炭化水素冷媒との相溶性に優れ、炭化水素冷媒の存在下における安定性、潤滑性に優れている。したがって、地球環境にやさしい炭化水素冷媒を用いる冷凍機の潤滑剤として非常に有用である。

## 請求の範囲

1. 炭化水素冷媒を使用する圧縮式冷凍機用の潤滑剤において、40℃における動粘度が $3 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、流動点が $-25^\circ\text{C}$ 以下、粘度指数が50以上、 $n-d-M$ 環分析による $\%C_p$ が50以上及び $\%C_A$ が12以下、窒素分が20 ppm以下、硫黄分が0.02～0.3%及びヨウ素価が $10 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ 以下である鉱物油を主成分とすることを特徴とする潤滑剤。
2. リン酸エステルからなる極圧剤及び／又はフェノール系又はアミン系酸化防止剤をさらに含有する請求の範囲第1項に記載の潤滑剤。
3. 炭素数1～5の炭化水素化合物からなる少なくとも1種の炭化水素冷媒と、40℃における動粘度が $5 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、流動点が $-25^\circ\text{C}$ 以下、粘度指数が50以上及び $n-d-M$ 環分析による $\%C_p$ が50以上及び $\%C_A$ が12以下、窒素分が20 ppm以下、硫黄分が0.02～0.3%及びヨウ素価が $10 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ 以下である鉱物油を主成分とする潤滑剤とからなることを特徴とする圧縮式冷凍機に用いる作動流体組成物。
4. 圧縮機、凝縮器、乾燥器、膨張機構及び蒸発器から構成される冷凍装置において、炭素数1～5の炭化水素化合物からなる少なくとも1種の炭化水素冷媒と、40℃における動粘度が $5 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、流動点が $-25^\circ\text{C}$ 以下、粘度指数が50以上及び $n-d-M$ 環分析による $\%C_p$ が50以上及び $\%C_A$ が12以下、窒素分が20 ppm以下、硫黄分が0.02～0.3%及びヨウ素価が $10 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ 以下である鉱物油を主成分とする潤滑剤とからなる作動流体組成物が充填されることを特徴とする冷凍装置。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01675

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C10M101/02, 137/04, 129/10//C10N30:06, 30:10, 30:02, 40:08, 40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C10M101/02, 137/04, 129/10, C10N30:06, 30:10, 30:02, 40:08, 40:30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 98/23710, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 04 June, 1998 (04.06.98), abstract; Claims 1, 3; page 4, line 12; line 15 to page 5, line 6; page 8, lines 22 to 25; page 10, Table 1 & JP, 10-158667, A & EP, 959121, A1 & AU, 49663/97, A	1-4
Y	JP, 8-170586, A (Matsushita Refrig. co., Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims 1, 4; Par. No. [0045] (Family: none)	1-4
Y	JP, 58-76497, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 May, 1983 (09.05.83), Claims; Table-1, (Family: none)	1-4
Y	JP, 1-161089, A (Kyoseki Seihin Gijutsu Kenkyusho K.K.), 23 June, 1989 (23.06.89), page 1, right column, the 2 <sup>nd</sup> line from the bottom to page 2, left column, line 8, Table 2, (Family: none)	1-4
Y	JP, 53-136005, A (Nippon Mining Co., Ltd.), 28 November, 1978 (28.11.78),	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
05 June, 2000 (05.06.00)Date of mailing of the international search report  
13 June, 2000 (13.06.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01675

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims (Family: none)	
Y	EP, 0435670, A1 (NIPPON OIL CO., LTD.), 03.07.91, Abstract; Claims; Table 8, & JP, 4-120193, A, Claims, Table 3, & US, 5372703, A	1-4
Y	JP, 1-275698, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 November, 1989 (06.11.89), Claims (Family: none)	1-4
Y	JP, 3-62894, A (TONEN CORPORATION), 18 March, 1991 (18.03.91), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 10-130685, A (Daikin Industries, Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98) (Family: none)	1-4
A	US, 4800013, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 January, 1989 (24.01.89) & JP, 62-295995, A & KR, 9004533, B	1-4

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/01675

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C10M101/02, 137/04, 129/10//C10N30:06, 30:10, 30:02, 40:08, 40:30

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C10M101/02, 137/04, 129/10, C10N30:06, 30:10, 30:02, 40:08, 40:30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 98/23710, A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 4. 6月. 1998 (04. 06. 98), 要約、特許請求の範囲第1項、第3項、 4頁12行及び15行～5頁6行、8頁22行～25行、10頁表1, & JP, 10-158667, A & EP, 959121, A1 & AU, 49663/97, A	1-4
Y	JP, 8-170586, A (松下冷機株式会社), 2. 7月. 1996 (02. 07. 96), 特許請求の範囲第1項、第4項、段落【0045】、 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 06. 00

国際調査報告の発送日

13.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩瀬真紀子

4V

2115

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 58-76497, A(出光興産株式会社), 9. 5月. 1983(09. 05. 83), 特許請求の範囲, 表-1, (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 1-161089, A(株式会社共石製品技術研究所), 23. 6月. 1989(23. 06. 89), 1頁右欄下から2行~2頁左欄8行, 表2, (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 53-136005, A(日本鉱業株式会社), 28. 11月. 1978(28. 11. 78), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-4
Y	EP, 0435670, A1(NIPPON OIL CO., LTD.), 03. 07. 91, 要約、特許請求の範囲, Table 8, & JP, 4-120193, A, 特許請求の範囲, 表3, & US, 5372703, A	1-4
Y	JP, 1-275698, A(出光興産株式会社), 6. 11月. 1989(06. 11. 89), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 3-62894, A(東燃株式会社), 18. 3月. 1991(18. 03. 91), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 10-130685, A(ダイキン工業株式会社), 19. 5月. 1998(19. 05. 98), (ファミリーなし)	1-4
A	US, 4800013, A(Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24. Jan. 1989(24. 01. 89), & JP, 62-295995, A & KR, 9004533, B	1-4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**